

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-263678

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

C08L 53/00

(21)Application number : 08-095929

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 27.03.1996

(72)Inventor : ISHIKAWA KOJI

(54) FLEXIBLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible composition excellent in flexibility, low-molecular compound retaining and dynamic properties, hot-melt tackiness and adhesion and liquid retaining properties by blending a hydrogenated block copolymer having a specific structure with a liquid additive.

SOLUTION: This flexible composition comprises (I) 1-50wt.% hydrogenated block copolymer, prepared by hydrogenating olefinically unsaturated bonds in a block copolymer having at least one each of (A) a polybutadiene block polymer block having 5-25% content of 1,2-bonds and (B) a polymer block, having 25-95wt.% content of a conjugated diene having unsaturated bond in the side chain based on the amount of the total conjugated dienes in the block at (100/0) to (50/50) weight ratio of the conjugated diene to other monomers and (II) 99-50wt.% liquid additive.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (b) 1, the polybutadiene polymer block which is 5 - 25% which a 2-joint content is blocking (A), And the weight ratios of conjugated diene and other monomers are 100 / 0 - 50/50. The polymer block which is 25 - 95% of the weight of the total amount of conjugated dienes while the content of the conjugated diene which has an unsaturated bond in a side chain blocks (B), It is each the elasticity constituent which comes to contain 1 - 50 % of the weight of hydrogenation block copolymers which come to hydrogenate an olefin nature unsaturated bond and 99 - 50 % of the weight of (b) liquefied additives in the block copolymer which it has in [at least one] a molecule.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the elasticity constituent used for various industrial devices, a transportation device, home electronics, stationery, sporting goods, leisure goods, engineering works, the construction field, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ingredient of a low degree of hardness represented by rubber is conventionally used in various fields. And although the further low degree-of-hardness ingredient is demanded in recent years, in general polymeric materials, a limitation is in the degree of hardness which can reach, and coexistence with fabrication nature is also difficult. Although the material which added low-molecular ingredients, such as a softener, to polymeric materials is developed to such a request, neither flexibility nor configuration holdout is enough. On the other hand, although the hot melt adhesive application was in one of the typical applications which combine polymeric materials and a low-molecular ingredient, there was no ingredient which reconciles the above-mentioned property, and hot melt ** and an adhesive property until now.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made against the background of the technical problem of the above-mentioned conventional technique, and aims at offering the elasticity constituent excellent in flexibility, low-molecular holdout, a mechanical property, hot melt ** and an adhesive property, and liquid holdout with the hydrogenation block copolymer of specific structure, and the blend of a liquefied additive.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention -- (**) -- 1 and the polybutadiene polymer block (A) which is 5 - 25% which a 2-joint content is blocking -- And the weight ratios of conjugated diene and other monomers are 100 / 0 - 50/50. The polymer block which is 25 - 95% of the weight of the total amount of conjugated dienes while the content of the conjugated diene which has an unsaturated bond in a side chain blocks (B), The elasticity constituent which comes to contain 1 - 50 % of the weight of hydrogenation block copolymers which come to hydrogenate an olefin nature unsaturated bond and 99 - 50 % of the weight of (b) liquefied additives in the block copolymer which it has in [at least one] a molecule is each offered.

[0005]

[Embodiment of the Invention]

(b) (**) in the constituent of component this invention -- a component is the hydrogenation block copolymer which hydrogenated the block copolymer (henceforth "the copolymer before hydrogenation") which has, respectively the polymer block (B) which makes a subject polybutadiene polymer block (A) (henceforth "a block (A)"), and conjugated diene, and at least one ("block (B)" being said below).

[0006] In a block (A), 1 of polybutadiene and a 2-joint content are 5 – 25%. Therefore, a block (A) turns into a crystalline block which shows structure similar to an ethylene-butene copolymer by hydrogenation. 1 under block (A) and a 2-joint content are 10 – 16% still more preferably 10 to 20% preferably 5 to 25%. If flexibility, and hot melt ** and an adhesive property fall and 1 under block (A) and a 2-joint content exceed 25% on the other hand at less than 5%, since a mechanical property and configuration holdout are inferior, it is not desirable.

[0007] Moreover, in a block (B), the percentage of a conjugated diene part (it is also called "vinyl association" 1 and 2- and 3, 4-association, and the following) of having an unsaturated bond in a side chain is 25 – 95%. Therefore, by hydrogenation, a block (B) turns into a polymer block which shows structure similar to a rubber-like block [ethylene-butene copolymer], when conjugated diene is 1,3-butadiene. When this vinyl joint content is 30 – 50% especially 25 to 60%, the constituent in which the mechanical property was extremely excellent is obtained. Moreover, when a vinyl joint content is 70 – 90% especially 60 to 95%, the constituent in which flexibility, and hot melt ** and an adhesive property were extremely excellent is obtained. When the vinyl joint content under block (B) exceeds less than 25% or 95%, in order to show after hydrogenation the crystal structure which originates in a polyethylene chain and polybutene -1 chain, respectively, configuration holdout, and hot melt ** and an adhesive property are inferior.

[0008] Here as conjugated diene used for a block (B) Although one sort, such as 1,3-butadiene, an isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, 2-methyl-1,3-pentadiene, 1, 3-hexadiene, 4, the 5-diethyl -1, 3-OKUTA diene, and a chloroprene, or two sorts or more are mentioned In order to obtain the constituent which could use industrially and was excellent in physical properties, 1,3-butadiene, an isoprene, and 1,3-pentadiene are 1,3-butadiene and an isoprene desirable still more preferably.

[0009] Moreover, as other monomers by which have been used for a block (B), styrene, t-butyl styrene, alpha-methyl-styrene, p-methyl styrene, divinylbenzene, N, and N-diethyl-p-amino styrene, vinylpyridine, etc. are mentioned, and especially styrene and alpha methyl styrene are desirable. in addition, the case where conjugated diene and other monomers copolymerize in a block (B) -- distribution of conjugated diene -- random and a taper (that, to which a chain is met, and a monomer component increases or decreases) -- you may be any of the combination of the letters of a block, or such arbitration a part.

[0010] the weight ratio of a monomer besides conjugated diene/in a block (B) -- 100 / 0 – 50/50 -- desirable -- 100 / 0 – 70/30 -- it is 100 / 0 – 90/10 still more preferably. Except this range, flexibility, low-molecular holdout, and hot melt ** and an adhesive property fall.

[0011] (**) used for this invention -- the block copolymer which what kind of thing is sufficient as it as long as the structure of the copolymer before hydrogenation of a component satisfies the above-mentioned requirements, for example, is expressed with general formula (A-B) n_1 (A-B) n_2 -A(B-A) n_3 -B [a block (A) and B show a block (B) and, as

for n_1 - n_3 , A shows one or more integers among a formula] etc. is mentioned. In addition, as a (b) component of this invention, since configuration holdout and especially a mechanical property are excellent, the copolymer which consists of a block more than a triblock is desirable. Therefore, in the above-mentioned general formula, especially n_1 has the desirable case of two or more integers.

[0012] Moreover, as a copolymer before hydrogenation of a (b) component, for example like the following type, coupling agent residue may be minded, and a polymer chain may extend or branch.

(A-B) the inside of a m X(B-A) m X(A-B-A) m X(B-A-B) m X[type, and A-B -- the above -- the same -- m shows two or more integers and X shows coupling agent residue.]

Here, when especially m is three or more, the constituent excellent in configuration holdout, and hot melt ** and an adhesive property is obtained.

[0013] As a coupling agent in this case, for example 1,2-dibromoethane, Methyl dichlorosilane, trichlorosilane, methyltrichlorosilane, Tetra-chlorosilicane, a tetramethoxy silane, a divinylbenzene, adipic-acid diethyl, Dioctyl adipate, benzene - 1, 2, 4-triisocyanate, Tolylene diisocyanate, epoxidation 1, 2-polybutadiene, the epoxidation linseed oil, Tetra-chloro germanium, tetra-chloro tin, BUCHIRUTORI chloro tin, butyl trichlorosilane, dimethyl chlorosilicane, 1, 4-chloro methylbenzene, screw (trichlorosilyl) ethane, etc. are mentioned.

[0014] In addition, the (b) component of this invention can also contain the block which contains other monomers other than conjugated diene exceeding 50 % of the weight, if the structure of the copolymer before the hydrogenation is satisfying the above-mentioned requirements. Here, the same thing as the above is used as other monomers. That is, the structure of the copolymer before hydrogenation is for example, general formula

(A-B-C) n (A-B-C) m X(A-B-C)X(C-B).

(-- the inside of a formula, A-B, and m and X -- the above -- the same -- n shows the block with which one or more integers and C contain other monomers other than conjugated diene exceeding 50 % of the weight.) -- you may be structure [like]. As a coupling agent in this case, the same thing as the above is used suitably. For example, as a block (C), when a polystyrene block is used, the good constituent of hot melt ** and an adhesive property is obtained.

[0015] In addition, as a copolymer before hydrogenation of the (b) component of this invention, although the above-mentioned copolymer can also be used independently, two or more sorts of blend objects can also be used suitably. As the example, A-B-A/A-B, 2 (A-B)-X/A-B, 4-X/A-B, 4 (A-B)-X/(A-B)2-X/A-B, (A-B) (A-B) The blend object of block copolymers beyond two sorts or it, such as 4-X/(A-B)3-X / (A-B) 2-X/A-B (however, A, B, and X are the same as the above), is mentioned.

[0016] Furthermore, two sorts or the blend object of the (b) components beyond it, for example, the water garnish of the water garnish / A-B of A-B-A, The water garnish of the water garnish / A-B of 2-X, the water garnish of the water garnish / A-B of 4 (A-B)-X, (A-B) The water garnish of the water garnish / A-B of the water garnish / (A-B) 2-X of 4-X, (A-B) (A-B) The water garnish (however, A, B, and X are the same as the above) of the water garnish / A-B of the water garnish / (A-B) 2-X of the water garnish / (A-B) 3-X of 4-X etc. is suitably used as a (b) component of this invention. In addition, as a (b)

component of this invention, especially the polymer that consists of a block more than a triblock is desirable as above-mentioned. therefore, a (b) component -- A-B -- a jib -- this jib occupied in a (b) component when consisting of two sorts or the component beyond it containing the water garnish of a lock copolymer -- especially the rate of a lock object hydrogenation object has 50 or less desirable % of the weight.

[0017] In addition, preferably, five to 90% of the weight, it is still more desirable, the content of 5 - 85 % of the weight and a block (B) is desirable, and the content of a block (A) of the copolymer before hydrogenation is 95 - 15 % of the weight still more preferably 95 to 10% of the weight. the content of a block (A) is less than 5 % of the weight -- [-- that is,] case to which the content of a block (B) exceeds 95 % of the weight, it becomes what is inferior in configuration holdout, a mechanical property, and liquid holdout, and, on the other hand, the content of a block (A) exceeds 90 % of the weight -- [-- that is,] case whose content of a block (B) is less than 10 % of the weight, flexibility is inferior and it becomes inadequate [low-molecular holdout]. moreover, (**) of this invention -- the case where a component contains a block (C) -- (**) -- the content of the block in a component (C) -- 70 or less % of the weight -- desirable -- 60 or less % of the weight -- further -- desirable -- [however, (A)+(B)+(C) = 100 % of the weight] with 55 or less especially desirable % of the weight. When the content of a block (C) exceeds 70 % of the weight, the flexibility of the constituent obtained, low-molecular holdout, a mechanical property, hot melt ** and an adhesive property, and liquid holdout are inferior.

[0018] (**) of this invention -- in a hydrogenation block copolymer, the rate of hydrogenation of an olefin nature unsaturated bond (double bond of a butadiene part and/or a conjugated diene part) is 90% or more especially preferably 85% or more still more preferably 80% or more preferably. This rate of hydrogenation is inferior in configuration holdout or a mechanical property at less than 80%. in addition, the (b) component in the constituent of this invention -- the weight average molecular weight of polystyrene conversion -- 10,000-700,000 -- desirable -- 20,000-600,000 -- it is 30,000-500,000 still more preferably. By less than 10,000, when the mechanical property at the time of considering as a constituent is inferior and 700,000 is exceeded on the other hand, hot melt ** and an adhesive property, and workability are inferior. Moreover, at least one sort of functional groups are introduced into this hydrogenation block copolymer, and the (b) hydrogenation block copolymer of this invention can also use them as a denaturation hydrogenation block copolymer. The (b) hydrogenation block copolymer of this invention can be obtained by the approach currently indicated by JP,2-133406,A, JP,3-128957,A, and JP,5-170844,A.

[0019] (b) the various kinds which have the shape of a liquid or a paste at a room temperature as a (b) liquefied additive in the constituent of component this invention -- a well-known ingredient is used suitably. (b) As an example of a component, it is various lubricant, a plasticizer, a softener, etc. for plastics rubber. Here, as lubricant, paraffin series lubricant, hydrocarbon system lubricant, metal soap, etc. are mentioned. Moreover, as a plasticizer, various fatty-acid derivatives, such as a phthalic-acid derivative, an isophthalic acid derivative, a tetrahydrophthalic acid derivative, an adipic-acid derivative, a sebacic-acid derivative, a fumaric-acid derivative, and a citric-acid derivative, etc. are mentioned. Furthermore, as a softener, fatty acids, such as vegetable oil system softeners, such as

straight-mineral-oil system softeners, such as petroleum system softeners, such as paraffin series process oil, naphthene process oil, and aromatic series system process oil, and ethylene-alpha olefin system co-oligomer, gilsonite, asphalt, olive oil, soybean oil, castor oil, and linseed oil, oleic acid, and a ricinoleic acid, etc. are mentioned.

[0020] Moreover, various liquefied oligomer other than the above is also suitably used as a (b) component. Here, as oligomer, a polyisobutylene, various liquid rubber (polybutadiene, styrene butadiene rubber, etc.), etc. are mentioned. Furthermore, silicone oil, a latex, an emulsion, various organic solvents, various water solutions, various animal oil, various drug effect components, squalane, a perfume component, an insecticide, a soil conditioner, edible oil, various saccharides, etc. are used as a (b) component. Using it by the one-sort independent can also be mixed and used for these (b) components for two or more sorts.

[0021] the blending ratio of coal of the (b) component / (b) component in the constituent of this invention -- a weight ratio -- 1-50/50 -- it is 1-40/40 preferably. [99-40] [99-50]

(b) Flexibility is not enough, if a mechanical property deteriorates, and configuration maintenance of a constituent is also difficult a component at less than 1 % of the weight and it, on the other hand, exceeds 50 % of the weight.

[0022] As a component which constitutes the constituent of this invention, the thermoplastic polymers and rubber-like polymers other than an above-mentioned (b) - (b) component, For example, polyethylene, ethylene propylene rubber, an ethylene-1-butene copolymer, Ethylene-alpha olefin copolymers, such as an ethylene-1-hexene copolymer and an ethylene-1-octene copolymer, An ethylene-propylene-(ethylidene-2-norbornene) copolymer, Ethylidene-alpha olefin-nonconjugated diene copolymers, such as an ethylene-1-butene-(ethylidene-2-norbornene) copolymer, The poly methyl pentenes, such as polypropylene, polybutene, a propylene-1-butene copolymer, and poly4 methyl 1 pentene, Ethylene-annular olefine copolymers, such as an ethylene-norbornene copolymer Polyacrylic acid alkyl ester, such as polystyrene, polymethylacrylate, and polyacrylic acid ethyl, Polymethacrylic acid alkyl ester, such as a polymethyl methacrylate and polymethacrylic acid ethyl, A styrene-butadiene copolymer, a styrene-isoprene copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, An ethylene-vinylalcohol copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, An ethylene-methacrylic-acid copolymer, an ethylene-methyl-acrylate copolymer, an ethylene-methyl-methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, acrylic rubber, an ethylene system ionomer, etc. can also be blended. Moreover, if it is the range which does not spoil the property of the constituent of this invention, a thermosetting polymer, for example, an epoxy resin, phenol resin, silicon resin, etc. can also be blended.

[0023] To the elasticity constituent of this invention, moreover, besides (b) [more than] - a (b) component, and the various above-mentioned components It responds to an application. An anti-oxidant, an antistatic agent, a weathering agent, an ultraviolet ray absorbent, an antiblocking agent, A crystalline-germ agent, a flameproofing agent, a vulcanizing agent, a vulcanization assistant, an antimicrobe and an antifungal agent, a dispersant, Coloring agents, such as a coloring inhibitor, a foaming agent, titanium oxide, and carbon black, Inorganic fibers, such as metal powder, such as a ferrite, a glass fiber, and a metal fiber, Organic fiber, such as a carbon fiber and an aramid fiber, a glass bead, glass balun, A glass flake, asbestos, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, Inorganic

whiskers, such as a potassium titanate whisker and a zinc-oxide whisker, it is independent about bulking agents, such as talc, a silica, a calcium silicate, a kaolin, the diatom earth, a MOMMORI night, graphite, a pumice, EBO powder, cotton flocks, cork powder, a barium sulfate, and a fluororesin, etc. -- it is -- two or more sorts can be mixed and it can also be used suitably.

[0024] The constituent of this invention is a blend object of the ingredient and polymeric materials which essentially serve as hypoviscosity at an elevated temperature. Therefore, to mixing of each component, the device which can carry out high-speed stirring of the liquefied ingredient is desirable. Specifically, the constituent of this invention is prepared the above-mentioned (b) component, a (b) component, and by stirring other additives under high speed shearing of 500 or more rpm preferably 100 or more rpm of rotational frequencies using a homomixer etc. if needed further. In addition, the mold goods of the constituent of this invention are easily producible by the conventionally well-known processing approaches, such as compression molding and injection molding. Moreover, foaming, adhesion, coloring, printing, paint, etc. are also processible if needed. Furthermore, a bridge can also be conventionally constructed over the constituent of this invention by the well-known approach if needed in sulfur bridge formation, peroxide bridge formation, metal ion bridge formation, silane bridge formation, etc.

[0025]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained further to a detail, this invention is not limited by this example unless the main point of this invention is exceeded. In addition, the section in an example and especially % are weight criteria unless it refuses. Moreover, the various measurement in an example depended on the following approach.

[0026] 1, a 2-joint content (vinyl joint content)

1, the 2-joint content, and the vinyl joint content (1 and 2- and 3, 4-joint joint content) were computed by the Hampton technique using infrared analysis.

About the component which contains a styrene unit in a combined styrene content chain, the combined styrene content was measured according to infrared analysis based on absorption of the phenyl group of 679cm^{-1} .

[0027] The rate of hydrogenation of the rate conjugated diene of hydrogenation computed tetrachloroethylene from 100MHz and 1 H-NMR spectrum to the solvent.

Weight-average-molecular-weight weight average molecular weight (henceforth "molecular weight") was calculated by polystyrene conversion using gel permeation chromatography [GPC, column; TOSOH CORP. make, and GMHHR-H].

[0028] The test piece of the shape of a configuration holdout [one side / 5cm] cube was heat-treated in 85-degree-C gear oven for 24 hours, and it evaluated in accordance with the following criteria from visual observation of change of the test piece configuration before and behind heat treatment, and test piece height retention (rate to the height before processing).

5; it is before and after heat treatment, and change is not looked at at all by the configuration of a test piece.

4; it is before and after heat treatment, and a slight change is looked at by the configuration of a test piece.

3; change is looked at by the configuration although it is the configuration of the shape of the shape of a cube, and a rectangular parallelepiped. The retention of test piece height is 70% or more.

2; change is looked at by the configuration although it is the configuration of the shape of the shape of a cube, and a rectangular parallelepiped. The retention of test piece height is 30% or more and less than 70%.

1; as for the formation of a form status change, it is remarkable that a test piece flows etc. The retention of test piece height is less than 30%.

[0029] The flexibility JIS-A degree of hardness was measured, and it evaluated in accordance with the following criteria.

A 5;JIS-A degree of hardness is 20 or less.

A 4;JIS-A degree of hardness exceeds 20, and is 25 or less.

A 3;JIS-A degree of hardness exceeds 25, and is 30 or less.

A 2;JIS-A degree of hardness exceeds 30, and is 60 or less.

A 1;JIS-A degree of hardness exceeds 60.

[0030] Mechanical property JIS Based on K6301, (EB) was measured whenever [**** breaking extension] and it evaluated in accordance with the following criteria.

5;EB is 1,000% or more.

4;EBs are 950% or more and less than 1,000%.

3;EBs are 900% or more and less than 950%.

2;EBs are 800% or more and less than 900%.

1;EB is less than 800%.

[0031] Hot melt ** and an adhesive property (HMA nature)

The fluidity in an elevated temperature (100–150 degrees C), and ** and bond strength in a room temperature were measured, and it evaluated in accordance with the following criteria.

5; the fluidity in an elevated temperature is good, and ** and bond strength in a room temperature are extremely excellent.

4; ** and bond strength in a room temperature are good.

3; although the fluidity in an elevated temperature is inferior, ** and bond strength in a room temperature are good.

2; although a fluidity, and/or ** and an adhesive property are not enough, as an adhesive, it is usable.

1; a fluidity, and/or ** and an adhesive property are inferior, and it is unusable as an adhesive.

[0032] The test piece used by evaluation of liquid holdout configuration holdout was heat-treated in 40-degree-C gear oven for 166 hours, visual observation of the appearance of the test piece after heat treatment was carried out, and it evaluated in accordance with the following criteria.

5; it is before and after heat treatment, and change is not seen for the appearance of a test piece at all.

3; bleeding slight on a test piece front face is seen after heat treatment.

1; bleeding remarkable in a test piece front face is seen after heat treatment.

[0033] The various components used for the combination shown in the example example of reference and the example of a comparison are as follows.

Hydrogenation block copolymer [(b) Component]

I-1 - I-19; the hydrogenation block copolymer of the microstructure shown in Tables 1-5, molecular weight, and the rate of hydrogenation.

I-20; hydrogenation styrene-butadiene-styrene triblock copolymer [the product made from Shell Chemistry, KG1650, molecular weight = 98,000, 1, 2-joint content = 35-40%]

I-21; hydrogenation styrene-isoprene-styrene triblock copolymer [Kuraray Co., Ltd. make, SEPUTON 2043, molecular-weight = 105,000, polybutadiene-partial=less]

[0034] In addition, the molecular weight of I-20 and I-21 used the tetrahydrofuran for the solvent, and asked for it by polystyrene conversion with gel permeation chromatography (GPC). Moreover, 1 of the butadiene part indicated in the term of I-20 and a 2-joint content measured the butylene content of I-20 by ¹³C-NMR, and computed it based on the value. Moreover, about the validity of the computed numeric value, it checked from the configuration of the thermogram which can set a differential scanning calorimetry. About I-21, since it did not have the structure originating in polybutadiene, only molecular weight measured.

[0035] Liquefied additive [(b) Component]

Low one; paraffin series process oil [the Idemitsu Kosan make and Diana process oil PW-90]

Low two; naphthene process oil [the FUJI KOSAN, LTD. make and FUKKORU FREX #2050N]

Low three; aroma tick system process oil [the FUJI KOSAN, LTD. make and FUKKORU AROMAX#1]

Low four; silicone oil [the Dow Corning Toray Silicone make and SH550]

Low five; adipic-acid diester system plasticizer [the New Japan Chemical Co., Ltd. make and the SANSO sizer DIDA]

[0036] The (b) component and (b) component which are shown in one to example 12 tables 6-7 were mixed by the weight ratio given in front Naka. In mixing, the constituent was obtained using the homomixer by stirring for 1 hour by the temperature of 120-170 degrees C, and rotor rotational frequency = 2,500 - 3,500rpm. About this constituent, press forming was performed further and the test piece for physical-properties evaluation was produced. The result of physical-properties evaluation is shown in Tables 6-7. Examples 1-12 are all the constituents of this invention within the limits, and are good. [of all of configuration holdout, flexibility, dynamic physical-properties, and HMA nature]

[0037] About the combination shown in 13 to example 15 table 8, the constituent was obtained like the above and physical-properties evaluation was performed. These constituents are constituents which separate from the desirable range, although the structure of a (b) component is within the limits of this invention. According to the structure of each (b) component, it turns out that it is low any one of configuration holdout, flexibility, a mechanical property, and the HMA nature thru/or two or more, and a little.

[0038] About the combination shown in one to example of comparison 9 tables 9-10, the constituent was obtained like the above and physical-properties evaluation was performed. Each of these constituents is constituents of this invention out of range. Although the example 1 of a comparison is an example of only a (b) component, any [besides configuration holdout] physical properties are inferior. Moreover, the example 2 of a

comparison is an example of only a (b) component, and is not enough. [of flexibility and a mechanical property] The percentage of the (b) component in the inside of a constituent and a (b) component is the constituent of this invention out of range, and the example 3 of a comparison does not have flexibility and an enough mechanical property like the example 2 of a comparison. The structure of a (b) component of the examples 4-9 of a comparison is a constituent with this invention out of range. It turns out that all are inferior in flexibility, HMA nature, configuration holdout, etc.

[0039]

[Table 1]

	イ-1	イ-2	イ-3	イ-4	イ-5
分子構造					
<ブロック (A) >					
1,2-結合含量 (%)	12	13	12	13	12
<ブロック (B) >					
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	BD	BD
他モノマー種類	-	-	-	-	-
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
ビニル結合含量 (%)	35	77	36	78	34
カップリング剤	-	-	アジピン酸ジエチル	1,2-ジブロモエタン	テトラクロロシラン
ブロック比率 (A:B)	29:71	30:70	31:69	31:69	30:70
分子量 (×10 ⁴)	13.1	11.2	25.8	20.6	49.7
水添率 (%)	98	98	97	97	97

[0040] *1) BD; 1,3-butadiene [0041]

[Table 2]

	イ-6	イ-7	イ-8	イ-9
分子構造				
<ブロック (A) >				
1,2-結合含量 (%)	12	13	14	13
<ブロック (B) >				
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	BD
他モノマー種類	-	-	ST	ST
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	80/20	80/20
ビニル結合含量 (%)	37	81	38	78
<ブロック (C) >				
モノマー種類	ST *2	ST	-	-
他モノマー種類	-	-	-	-
カップリング剤	-	-	メチルジクロロシラン	エポキシ化アマニ油
ブロック比率 (A:B:C)	15:70:15	15:70:15	30:70:0	30:70:0
分子量 (×10 ⁴)	15.4	14.8	12.5	23.1
水添率 (%)	97	97	98	98

[0042]

*1) BD; 1,3-butadiene *2ST; styrene [0043]

[Table 3]

	イ-10	イ-11	イ-12	イ-13
分子構造				
<ブロック (A) >				
1,2-結合含量 (%)	51	13	14	13
<ブロック (B) >				
共役ジエン種類	BD * ¹	BD	BD	BD
他モノマー種類	-	-	ST * ²	-
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	30/70	100/0
ビニル結合含量 (%)	79	20	38	37
<ブロック (C) >				
モノマー種類	-	-	-	-
カップリング剤	1,2-ジブ ロモエタ ン	アジピン 酸ジエチ ル	エポキシ 化アマニ 油	メチルジ クロロシ ラン
ブロック比率 (A:B)	30:70	30:70	30:70	3:97
分子量 (×10 ⁴)	32.3	24.8	22.5	21.3
水添率 (%)	97	97	98	97

[0044]

*1) BD; 1,3-butadiene *2ST; styrene [0045]

[Table 4]

	イ-14	イ-15	イ-16	イ-17
<u>分子構造</u>				
<ブロック (A) >				
1,2-結合含量 (%)	12	13	4	13
<ブロック (B) >				
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	IP *3
他モノマー種類	-	-	ST	-
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	63/37	100/0
ビニル結合含量 (%)	34	37	4	50
<ブロック (C) >				
モノマー種類	-	ST *2	-	-
他モノマー種類	-	-	-	-
カップリング剤	エポキシ 化アマニ 油	-	-	メチルジ クロロシ ラン
ブロック比率 (A:B:C)	95:5:0	2:3:95	35:65:0	30:70:0
分子量 (×10 ⁴)	20.2	14.8	10.5	10.3
水添率 (%)	97	98	98	97

[0046]

*1) BD; 1,3-butadiene *2ST; styrene *3IP; isoprene [0047]

[Table 5]

	イ-18	イ-19
<u>分子構造</u>		
<ブロック (A) >		
1,2-結合含量 (%)	13	12
<ブロック (B) >		
共役ジエン種類	BD * ¹	BD
他モノマー種類	ST * ²	ST
共役ジエン/他のモノマー重量比	85/15	85/15
ビニル結合含量 (%)	36	82
<ブロック (C) >		
モノマー種類	ST	ST
他モノマー種類	-	-
カップリング剤	-	-
ブロック比率 (A:B:C)	16:70:14	18:70:12
分子量 (×10 ⁴)	13.8	13.6
水添率 (%)	97	97

[0048]

*1) BD; 1,3-butadiene *2ST; styrene [0049]

[Table 6]

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
<u>配合処方</u>						
(イ) 成分・種部	イ-3	イ-4	イ-5	イ-17	イ-1	イ-2
	10	10	10	10	10	10
(ロ) 成分・種部	ロ-2	ロ-2	ロ-2	ロ-3	ロ-1	ロ-1
	90	90	90	90	90	90
<u>物性</u>						
形状保持性	4	4	5	4	3	3
柔軟性	4	5	4	4	4	5
力学的性質	5	4	4	4	4	5
HMA性	4	4	4	4	3	3
液体保持性	3	5	3	3	3	5

[0050]

[Table 7]

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
<u>配合処方</u>						
(イ) 成分・種部	イ-6 10	イ-7 10	イ-8 10	イ-9 10	イ-18 10	イ-19 10
(ロ) 成分・種部	ロ-3 90	ロ-3 90	ロ-4 90	ロ-5 90	ロ-3 90	ロ-3 90
<u>物性</u>						
形状保持性	4	4	4	4	4	4
柔軟性	3	4	3	4	3	3
力学的性質	5	4	5	4	5	5
HMA性	5	5	5	5	5	5
液体保持性	3	5	5	5	5	5

[0051]

[Table 8]

	実施例		
	13	14	15
<u>配合処方</u>			
(イ) 成分・種部	イ-13 10	イ-14 10	イ-15 10
(ロ) 成分・種部	ロ-2 90	ロ-2 90	ロ-2 90
<u>物性</u>			
形状保持性	2	3	2
柔軟性	2	2	2
力学的性質	2	3	2
HMA性	3	3	2
液体保持性	3	3	3

[0052]

[Table 9]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
<u>配合処方</u>						
(イ) 成分・種部	-	イ-2	イ-3	イ-10	イ-11	イ-12
	-	100	70	10	10	10
(ロ) 成分・種部	ロ-1	-	ロ-2	ロ-1	ロ-1	ロ-1
	100	-	30	90	90	90
<u>物性</u>						
形状保持性	測定	3	3	1	1	3
柔軟性	測定	1	1	3	1	1
力学的性質	不能	1	1	1	3	3
HMA性	不能	3	3	3	2	1
液体保持性		-	5	3	3	3

[0053]

[Table 10]

	比較例		
	7	8	9
<u>配合処方</u>			
(イ) 成分・種部	イ-16	イ-20	イ-21
	10	10	10
(ロ) 成分・種部	ロ-3	ロ-3	ロ-3
	90	90	90
<u>物性</u>			
形状保持性	2	1	1
柔軟性	1	2	2
力学的性質	3	3	3
HMA性	1	1	1
液体保持性	3	3	3

[0054]

[Effect of the Invention] The elasticity constituent of this invention can be used for various applications taking advantage of the outstanding flexibility, low-molecular holdout, hot melt ** and an adhesive property, dynamics physical properties, *****, workability, a low-temperature property, hot-stamping nature, rubber elasticity, a rubber-feel, flexibility, etc. The constituent of this invention can be used as a rubber ingredient of a very low

degree of hardness as the rubber for low degree-of-hardness rubber covered rolls for OA equipment etc., quake-absorbing rubber, etc.

[0055] As vibrationproofing, vibration deadening, and shock absorbing material, moreover, a sealant, packing, a gasket, In forms, such as buffer members, such as supporter material, such as holddown members, such as a grommet, mounting, an electrode holder, and an insulator, a stopper, a cushion, and a bumper, and a charge of laminated damping steel sheet material A cooler, a washing machine, a refrigerator, a fan, a cleaner, a dryer, a printer, The equipment or home electronics which generates vibration and sounds, such as a massage machine, a bathtub, and a blower, Sporting goods, such as grips, such as grab, a mitt, a golf club, and a tennis racket, Audio equipment, such as an object for shoes insoles, various toys, various loudspeakers, and a CD player, Beds, such as an electron and an electrical machinery and apparatus or a medical-application bed, and a bed for – cosmetics for hairdressing, A chair, the charge of seat material of the object for cars, or the aircraft, automobile interior material, a bicycle, a tricycle, A being [it / the vehicle of a motorcycle, an automobile, and an amusement park] handle, and a grip, a cutting machine, It can be used as the part in contact with the bodies, such as a grip of machines, such as a chain saw, elbow reliance, a poleyn, a glove, and a helmet, the body contact-carrying member of OA equipment, and shock absorbing material for connection to the body of an artificial leg or an upper extremity prosthesis.

[0056] Moreover, it can be used using sustained-release [of a low-molecular ingredient] as various sustained-release ingredients, such as an aromatic, a medical-application agent, and functional material, the puff for makeup, accumulation and a cold insulator, a printing member, medicinal clothing material, a cleaner, a coating machine, etc. In addition, it can be used also as functional materials, such as medical equipment, such as electrode material for a low frequency therapy, living body simulation material, electrolyte liquid membrane, liquid crystal film, and coating film, or various pavement material and the charge of surface imprint material. Furthermore, it can be used for various applications, such as various stationery products, such as a mat, an engineering-works structural ingredient, a food relation ingredient, and business machine components. Moreover, it can use for heat adhesion of a metal, plastics, wood, etc. of various adherends as a hot melt adhesive.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263678

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 53/00	LLW		C 0 8 L 53/00	LLW

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-95929

(22) 出願日 平成8年(1996)3月27日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 石川 浩司

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 軟質組成物

(57) 【要約】

【課題】 特定構造の水添ブロック共重合体および液状添加剤のブレンドにより、柔軟性、低分子保持性、力学的性質、ホットメルト粘・接着性および液体保持性に優れた軟質組成物を提供すること。

【解決手段】 (イ) 1, 2-結合含量がブロック中の5~25%であるポリブタジエン重合体ブロック

(A)、および共役ジエンと他のモノマーの重量比が100/0~50/50であり、側鎖に不飽和結合を有する共役ジエンの含量がブロック中に全共役ジエン量の25~95重量%である重合体ブロック(B)、をそれぞれ分子中に少なくとも1つ有するブロック共重合体中の、オレフィン性不飽和結合が水素化してなる水添ブロック共重合体1~50重量%、ならびに(ロ)液状添加剤99~50重量%、を含有してなる軟質組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 1, 2-結合含量がブロック中の5~25%であるポリブタジエン重合体ブロック

(A)、および共役ジエンと他のモノマーの重量比が100/0~50/50であり、側鎖に不飽和結合を有する共役ジエンの含量がブロック中に全共役ジエン量の25~95重量%である重合体ブロック(B)、をそれぞれ分子中に少なくとも1つ有するブロック共重合体中の、オレフィン性不飽和結合を水素化してなる水添ブロック共重合体1~50重量%、ならびに(ロ)液状添加剤99~50重量%、を含有してなる軟質組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種産業機器、輸送機器、家電製品、文具、スポーツ用品、レジャー用品および土木・建築分野などに利用される軟質組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ゴムに代表される低硬度の材料は、従来より各種分野で使用されている。そして、近年、更なる低硬度材料が要望されているが、一般的な高分子材料では、到達できる硬度に限界があり、また成形加工性との両立も難しい。このような要望に対して、高分子材料に軟化剤などの低分子材料を添加した素材が開発されているが、柔軟性や形状保持性などが充分ではない。一方、高分子材料と低分子材料とを組み合わせる代表的な用途の1つに、ホットメルト粘・接着剤用途があるが、上記特性とホットメルト粘・接着性とを両立させる材料は、これまでに無かった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、特定構造の水添ブロック共重合体および液状添加剤のブレンドにより、柔軟性、低分子保持性、力学的性質、ホットメルト粘・接着性および液体保持性に優れた軟質組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(イ) 1, 2-結合含量がブロック中の5~25%であるポリブタジエン重合体ブロック(A)、および共役ジエンと他のモノマーの重量比が100/0~50/50であり、側鎖に不飽和結合を有する共役ジエンの含量がブロック中に全共役ジエン量の25~95重量%である重合体ブロック(B)、をそれぞれ分子中に少なくとも1つ有するブロック共重合体中の、オレフィン性不飽和結合を水素化してなる水添ブロック共重合体1~50重量%、ならびに(ロ)液状添加剤99~50重量%、を含有してなる軟質組成物を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

(イ) 成分

本発明の組成物における(イ)成分は、ポリブタジエン重合体ブロック(A)(以下「ブロック(A)」ともいう)および共役ジエンを主体とする重合体ブロック

(B)(以下「ブロック(B)」ともいう)を、それぞれ少なくとも1つ有するブロック共重合体(以下「水添前共重合体」ともいう)を水素添加した水添ブロック共重合体である。

【0006】ブロック(A)において、ポリブタジエンの1, 2-結合含量は、5~25%である。従って、ブロック(A)は、水素添加によりエチレン-ブテン共重合体に類似の構造を示す結晶性のブロックとなる。ブロック(A)中の1, 2-結合含量は、5~25%、好ましくは10~20%、さらに好ましくは10~16%である。ブロック(A)中の1, 2-結合含量が5%未満では、柔軟性やホットメルト粘・接着性が低下し、一方25%を超えると、力学的性質や形状保持性が劣るため好ましくない。

【0007】また、ブロック(B)において、側鎖に不飽和結合を有する共役ジエン部分(1, 2-および3, 4-結合、以下「ビニル結合」ともいう)の割合は、25~95%である。従って、ブロック(B)は、水素添加により、例えば共役ジエンが1, 3-ブタジエンの場合、ゴム状のエチレン-ブテン共重合体ブロックと類似の構造を示す重合体ブロックとなる。このビニル結合含量が25~60%、特に30~50%の場合、力学的性質が極めて優れた組成物が得られる。また、ビニル結合含量が60~95%、特に70~90%の場合、柔軟性、ホットメルト粘・接着性が極めて優れた組成物が得られる。ブロック(B)中のビニル結合含量が、25%未満あるいは95%を超えると、水素添加後、それぞれポリエチレン連鎖、ポリブテン-1連鎖に由来する結晶構造を示すため、形状保持性やホットメルト粘・接着性が劣るものとなる。

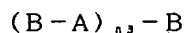
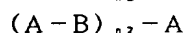
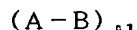
【0008】ここで、ブロック(B)に使用される共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソブレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、クロロブレンなどの1種または2種以上が挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた組成物を得るには、1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、さらに好ましくは1, 3-ブタジエン、イソブレンである。

【0009】また、ブロック(B)に使用されることのある他のモノマーとしては、スチレン、t-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、N, N-ジエチル-p-アミノスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、特にスチレン、α-メチルスチレンが好ましい。なお、ブロック(B)に

において、共役ジエンと他のモノマーとが共重合した場合、共役ジエンの分布は、ランダム、テーパー（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加または減少するもの）、一部ブロック状、またはこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。

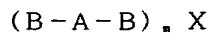
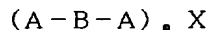
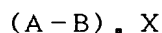
【0010】ブロック（B）における共役ジエン／他のモノマーの重量比は、100/0～50/50、好ましくは100/0～70/30、さらに好ましくは100/0～90/10である。この範囲以外では、柔軟性、低分子保持性、ホットメルト粘・接着性が低下する。

【0011】本発明に使用される（イ）成分の水添前共重合体の構造は、上記要件を満たすものであればいかなるものでもよく、例えば一般式



〔式中、Aはブロック（A）、Bはブロック（B）、 $n1 \sim n3$ は1以上の整数を示す〕などで表されるブロック共重合体が挙げられる。なお、本発明の（イ）成分としては、トリブロック以上のブロックからなる共重合体が、形状保持性や力学的性質が特に優れているため好ましい。従って、上記一般式では、 $n1$ は、2以上の整数の場合が特に好ましい。

【0012】また、（イ）成分の水添前共重合体としては、例えば下記式のように、カップリング剤残基を介して重合体分子鎖が延長または分岐されたものであってもよい。



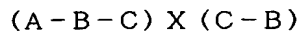
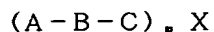
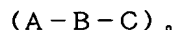
〔式中、 $A \sim B$ は上記に同じ、 m は2以上の整数、 X はカップリング剤残基を示す。〕

ここで、特に m が3以上の場合、形状保持性、ホットメルト粘・接着性に優れた組成物が得られる。

【0013】この場合のカップリング剤としては、例えば1, 2-ジブプロモエタン、メチルジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、ジビニルベンゼン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、エポキシ化アマニ油、テトラクロロゲルマニウム、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ブチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス（トリクロロシリル）エタンなどが挙げられる。

【0014】なお、本発明の（イ）成分は、その水添前共重合体の構造が上記要件を満たしていれば、共役ジエン以外の他のモノマーを50重量%を超えて含むブロッ

クを含有することも可能である。ここで、他のモノマーとしては、上記と同様のものが用いられる。すなわち、水添前共重合体の構造が、例えば一般式



〔式中、 $A \sim B$ 、 m 、 X は上記に同じ、 n は1以上の整数、 C は共役ジエン以外の他のモノマーを50重量%を超えて含むブロックを示す。〕のような構造であってもよい。この場合のカップリング剤としては、上記と同様のものが好適に用いられる。例えば、ブロック（C）として、ポリスチレンブロックを用いた場合、ホットメルト粘・接着性の良好な組成物が得られる。

【0015】なお、本発明の（イ）成分の水添前共重合体としては、上記共重合体を単独で用いることもできるが、2種以上のブレンド物も好適に用いることもできる。その具体例としては、 $A-B-A/A-B$ 、 $(A-B)_m \cdot -X/A-B$ 、 $(A-B)_m \cdot -X/A-B$ 、 $(A-B)_m \cdot -X/(A-B)_n \cdot -X/A-B$ 、 $(A-B)_m \cdot -X/(A-B)_n \cdot -X/A-B$ 、 $(A-B)_m \cdot -X/A-B$ （ただし、 A 、 B 、 X は上記に同じ）などの2種またはそれ以上のブロック共重合体のブレンド物が挙げられる。

【0016】さらに、2種またはそれ以上の（イ）成分どうしのブレンド物、例えば $A-B-A$ の水添物/ $A-B$ の水添物、 $(A-B)_m \cdot -X$ の水添物/ $A-B$ の水添物、 $(A-B)_m \cdot -X$ の水添物/ $A-B$ の水添物、 $(A-B)_m \cdot -X$ の水添物/ $(A-B)_n \cdot -X$ の水添物/ $A-B$ の水添物、 $(A-B)_m \cdot -X$ の水添物/ $(A-B)_n \cdot -X$ の水添物/ $A-B$ の水添物（ただし、 A 、 B 、 X は上記に同じ）なども、本発明の（イ）成分として好適に用いられる。なお、上述のとおり、本発明の（イ）成分としては、トリブロック以上のブロックからなる重合体が特に好ましい。従って、（イ）成分が、 $A-B$ ジブロック共重合体の水添物を含む2種またはそれ以上の成分からなる場合、（イ）成分中に占めるこのジブロック体水添物の割合は、50重量%以下が特に好ましい。

【0017】なお、水添前共重合体のブロック（A）の含有量は、好ましくは5～90重量%、さらに好ましくは5～85重量%、ブロック（B）の含有量は、好ましくは95～100重量%、さらに好ましくは95～15重量%である。ブロック（A）の含有量が5重量%未満である〔すなわち、ブロック（B）の含有量が95重量%を超える〕場合、形状保持性、力学的性質および液体保持性が劣るものとなり、一方ブロック（A）の含有量が90重量%を超える〔すなわち、ブロック（B）の含有量が10重量%未満である〕場合、柔軟性が劣り、低分子保持性も不十分となる。また、本発明の（イ）成分が、ブロック（C）を含有する場合、（イ）成分中のブ

ロック(C)の含有量は、70重量%以下が好ましく、60重量%以下がさらに好ましく、55重量%以下が特に好ましい〔ただし、(A)+(B)+(C)=100重量%〕。ブロック(C)の含有量が70重量%を超える場合、得られる組成物の柔軟性、低分子保持性、力学的性質、ホットメルト粘・接着性、液体保持性が劣るものとなる。

【0018】本発明の(イ)水添ブロック共重合体において、オレフィン性不飽和結合(ブタジエン部分および/または共役ジエン部分の二重結合)の水添率は、好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。この水添率が80%未満では、形状保持性や力学的性質が劣るものとなる。なお、本発明の組成物における(イ)成分は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1万~70万、好ましくは2万~60万、さらに好ましくは3万~50万である。1万未満では、組成物とした場合の力学的性質が劣り、一方70万を超えると、ホットメルト粘・接着性や加工性が劣る。また、本発明の(イ)水添ブロック共重合体は、少なくとも1種の官能基をこの水添ブロック共重合体に導入して、変性水添ブロック共重合体として用いることも可能である。本発明の(イ)水添ブロック共重合体は、例えば特開平2-133406号公報、特開平3-128957号公報、特開平5-170844号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0019】(ロ)成分

本発明の組成物における(ロ)液状添加剤としては、室温で液体ないしはペースト状である各種公知の材料が好適に用いられる。(ロ)成分の具体例としては、プラスチック・ゴム用の各種滑剤、可塑剤および軟化剤などである。ここで、滑剤としては、パラフィン系滑剤、炭化水素系滑剤、金属セッケンなどが挙げられる。また、可塑剤としては、フタル酸誘導体、イソフタル酸誘導体、テトラヒドロフタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体、フマル酸誘導体、クエン酸誘導体などの各種脂肪酸誘導体などが挙げられる。さらに、軟化剤としては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイルなどの石油系軟化剤や、エチレン- α -オレフィン系コオリゴマー、ギルソナイト、アスファルトなどの鉱物油系軟化剤、オリブ油、大豆油、ひまし油、アマニ油などの植物油系軟化剤、オレイン酸やリシノール酸などの脂肪酸などが挙げられる。

【0020】また、上記以外の各種液状オリゴマーも、(ロ)成分として好適に用いられる。ここで、オリゴマーとしては、ポリイソブチレンや各種液状ゴム(ポリブタジエンやスチレン-ブタジエンゴムなど)などが挙げられる。さらに、シリコンオイル、ラテックス、エマルジョン、各種有機溶剤、各種水溶液、各種動物油、各種薬効成分、スクワラン、芳香成分、殺虫剤、土壌改良

剤、食用油、各種糖類なども、(ロ)成分として用いられる。これらの(ロ)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

【0021】本発明の組成物における(イ)成分/

(ロ)成分の配合割合は、重量比で1~50/99~50、好ましくは1~40/99~40である。(イ)成分が1重量%未満では、力学的性質が低下し、組成物の形状保持も困難であり、一方50重量%を超えると、柔軟性が充分ではない。

【0022】本発明の組成物を構成する成分として、上記(イ)~(ロ)成分以外の熱可塑性重合体やゴム状重合体、例えばポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体などのエチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレン-(エチリデン-2-ノルボルネン)共重合体、エチレン-1-ブテン-(エチリデン-2-ノルボルネン)共重合体などのエチリデン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、プロピレン-1-ブテン共重合体、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリメチルペンテン類、エチレン-ノルボルネン共重合体などのエチレン-環状オレフィン共重合体類、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリメタクリル酸アルキルエステル、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アクリルゴム、エチレン系アイオノマーなどを配合することもできる。また、本発明の組成物の特性を損ねない範囲であれば、熱硬化性重合体、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂などを配合することもできる。

【0023】また、本発明の軟質組成物には、以上の(イ)~(ロ)成分や、上記の各種成分のはかに、用途に応じて、酸化防止剤、帯電防止剤、耐候剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、結晶核剤、難燃化剤、加硫剤、加硫助剤、防菌・防カビ剤、分散剤、着色防止剤、発泡剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸カリウムウィスカー、酸化亜鉛ウィスカーなどの無機ウィスカー、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、カオリン、ケイソウ土、モンモリロナイト、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウ

ム、フッ素樹脂などの充填剤などを、単独であるいは2種以上混合して適宜使用することもできる。

【0024】本発明の組成物は、本質的に高温で低粘度となる材料と高分子材料とのブレンド物である。従って、各成分の混合には、液状の材料を高速攪拌できる機器が好ましい。具体的には、本発明の組成物は、上記（イ）成分と（ロ）成分、さらに必要に応じて他の添加剤を、ホモミキサーなどを用いて、回転数100rpm以上、好ましくは500rpm以上の高速剪断下で攪拌することによって調製される。なお、本発明の組成物の成形品は、圧縮成形や射出成形などの従来公知の加工方法により、容易に作製することができる。また、必要に応じて、発泡、接着、着色、印刷、塗装などの加工を施すこともできる。さらに、本発明の組成物には、必要に応じて、従来公知の方法により、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋などの架橋を施すこともできる。

【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明は、かかる実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種測定は、下記の方法に拠った。

【0026】1, 2-結合含量（ビニル結合含量）

1, 2-結合含量、ビニル結合含量（1, 2-および3, 4-結合結合含量）は、赤外分析法を用い、ハンブトン法により算出した。

結合スチレン含量

分子鎖中にスチレンユニットを含む成分については、679cm⁻¹のフェニル基の吸収を基に、赤外分析法により、結合スチレン含量を測定した。

【0027】水添率

共役ジエンの水添率は、四塩化エチレンを溶媒に、10.0MHz、¹H-NMRスペクトルから算出した。

重量平均分子量

重量平均分子量（以下「分子量」ともいう）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔GPC、カラム；東ソー（株）製、GMH_{HR}-H〕を用いて、ポリスチレン換算で求めた。

【0028】形状保持性

一辺5cmの立方体状の試験片を85℃ギアオープン中で24時間熱処理し、熱処理前後の試験片形状の変化の目視観察および試験片高さ保持率（処理前の高さに対する割合）から、下記の基準に従って評価を行なった。

5；熱処理前後で、試験片の形状に全く変化が見られない。

4；熱処理前後で、試験片の形状に僅かな変化が見られる。

3；立方体状もしくは直方体状の形状であるが、形状に

変化が見られる。試験片高さの保持率が、70%以上である。

2；立方体状もしくは直方体状の形状であるが、形状に変化が見られる。試験片高さの保持率が、30%以上、70%未満である。

1；試験片が流動するなど、形状変化が著しい。試験片高さの保持率が、30%未満である。

【0029】柔軟性

JIS-A硬度を測定し、下記の基準に従って評価を行なった。

5；JIS-A硬度が20以下である。

4；JIS-A硬度が20を超え、25以下である。

3；JIS-A硬度が25を超え、30以下である。

2；JIS-A硬度が30を超え、60以下である。

1；JIS-A硬度が60を超える。

【0030】力学的性質

JIS K6301に準拠して、引張破断伸度（EB）を測定し、下記の基準に従って評価を行なった。

5；EBが1,000%以上である。

4；EBが950%以上、1,000%未満である。

3；EBが900%以上、950%未満である。

2；EBが800%以上、900%未満である。

1；EBが800%未満である。

【0031】ホットメルト粘・接着性（HMA性）

高温（100～150℃）での流動性および室温での粘・接着強度を測定し、下記の基準に従って評価を行なった。

5；高温での流動性が良好で、かつ室温での粘・接着強度が極めて優れる。

4；室温での粘・接着強度が良好である。

3；高温での流動性が劣るものの、室温での粘・接着強度は良好である。

2；流動性および／または粘・接着性が充分ではないが、粘・接着剤としては使用可能である。

1；流動性および／または粘・接着性が劣り、粘・接着剤として使用不可能である。

【0032】液体保持性

形状保持性の評価で使用した試験片を40℃ギアオープン中で166時間熱処理し、熱処理後の試験片の外観を目視観察し、下記の基準に従って評価を行なった。

5；熱処理前後で、試験片の外観が全く変化が見られない。

3；熱処理後に、試験片表面に僅かなブリードが見られる。

1；熱処理後に、試験片表面に顕著なブリードが見られる。

【0033】参考例

実施例および比較例に示す配合に用いられる各種成分は、以下のとおりである。

水添ブロック共重合体〔（イ）成分〕

イ-1～イ-19；表1～5に示すマイクロ構造、分子量、水添率の水添ブロック共重合体。

イ-20；水添スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体〔シェル化学（株）製、KG1650、分子量=9.8万、1,2-結合含量=35～40%〕

イ-21；水添スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体〔クラレ（株）製、セプトン2043、分子量=10.5万、ポリブタジエン部分=無し〕

【0034】なお、イ-20、イ-21の分子量は、テトラヒドロフランを溶媒に用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にてポリスチレン換算で求めた。また、イ-20の項に記載したブタジエン部分の1,2-結合含量は、イ-20のブチレン含量を¹³C-NMRにより測定し、その値に基づいて算出した。また、算出した数値の妥当性については、示差走査熱量測定におけるサーモグラムの形状から確認した。イ-21については、ポリブタジエンに由来する構造を有していないため、分子量のみ測定を実施した。

【0035】液状添加剤〔（ロ）成分〕

ロ-1；パラフィン系プロセスオイル〔出光興産（株）製、ダイアナプロセスオイルPW-90〕

ロ-2；ナフテン系プロセスオイル〔富士興産（株）製、フッコールフレックス#2050N〕

ロ-3；アロマティック系プロセスオイル〔富士興産（株）製、フッコールAROMAX#1〕

ロ-4；シリコーンオイル〔東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製、SH550〕

ロ-5；アジピン酸ジエステル系可塑剤〔新日本理化学（株）製、サンソサイザーDIDA〕

【0036】実施例1～12

表6～7に示す（イ）成分と（ロ）成分を、表中記載の

重量比率で混合した。混合には、ホモミキサーを用い、温度120～170℃、ローター回転数=2,500～3,500rpmで、1時間攪拌することにより組成物を得た。この組成物について、さらにプレス成形を行い、物性評価用の試験片を作製した。物性評価の結果を表6～7に示す。実施例1～12は、いずれも本発明の範囲内の組成物であり、形状保持性、柔軟性、力学的物性、HMA性のいずれも良好なものである。

【0037】実施例13～15

表8に示す配合について、上記と同様に組成物を得て、物性評価を行った。これら組成物は、（イ）成分の構造が本発明の範囲内であるが、好ましい範囲から外れる組成物である。それぞれの（イ）成分の構造に応じて、形状保持性、柔軟性、力学的性質およびHMA性のいずれか1つないし2つ以上、若干低いことが分かる。

【0038】比較例1～9

表9～10に示す配合について、上記と同様に組成物を得て、物性評価を行った。これらの組成物は、いずれも本発明の範囲外の組成物である。比較例1は、（ロ）成分のみの例であるが、形状保持性のほか、いずれの物性も劣るものである。また、比較例2は、（イ）成分のみの例であり、柔軟性および力学的性質が充分ではない。比較例3は、組成物中での（イ）成分と（ロ）成分の構成比が本発明の範囲外の組成物であり、比較例2と同様に柔軟性および力学的性質が充分ではない。比較例4～9は、（イ）成分の構造が本発明の範囲外の組成物である。いずれも、柔軟性、HMA性、形状保持性などが劣ることが分かる。

【0039】

30 【表1】

	イ-1	イ-2	イ-3	イ-4	イ-5
分子構造					
<ブロック (A) >					
1,2-結合含量 (%)	12	13	12	13	12
<ブロック (B) >					
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	BD	BD
他モノマー種類	-	-	-	-	-
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
ビニル結合含量 (%)	35	77	36	78	34
カップリング剤	-	-	アジピン酸ジエチル	1,2-ジブロモエタン	テトラクロロシラン
ブロック比率 (A:B)	29:71	30:70	31:69	31:69	30:70
分子量 (×10 ⁴)	13.1	11.2	25.8	20.6	49.7
水添率 (%)	98	98	97	97	97

【0040】*1) BD; 1, 3-ブタジエン

20*【表2】

【0041】

*

	イ-6	イ-7	イ-8	イ-9
分子構造				
<ブロック (A) >				
1,2-結合含量 (%)	12	13	14	13
<ブロック (B) >				
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	BD
他モノマー種類	-	-	ST	ST
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	80/20	80/20
ビニル結合含量 (%)	37	81	38	78
<ブロック (C) >				
モノマー種類	ST *2	ST	-	-
他モノマー種類	-	-	-	-
カップリング剤	-	-	メチルジクロロシラン	エポキシ化アマニ油
ブロック比率 (A:B:C)	15:70:15	15:70:15	30:70:0	30:70:0
分子量 (×10 ⁴)	15.4	14.8	12.5	23.1
水添率 (%)	97	97	98	98

【0042】

*1) BD; 1, 3-ブタジエン

*2) ST; スチレン

【0043】

【表3】

	イ-10	イ-11	イ-12	イ-13
<u>分子構造</u>				
<ブロック (A) >				
1,2-結合含量 (%)	51	13	14	13
<ブロック (B) >				
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	BD
他モノマー種類	-	-	ST *2	-
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	30/70	100/0
ビニル結合含量 (%)	79	20	38	37
<ブロック (C) >				
モノマー種類	-	-	-	-
カップリング剤	1,2-ジブ ロモエタ ン	アジピン 酸ジエチ ル	エポキシ 化アマニ 油	メチルジ クロロシ ラン
ブロック比率 (A:B)	30:70	30:70	30:70	3:97
分子量 (×10 ⁴)	32.3	24.8	22.5	21.3
水添率 (%)	97	97	98	97

【0044】

*1) BD: 1, 3-ブタジエン

*2) ST: スチレン

*【0045】

【表4】

*

	イ-14	イ-15	イ-16	イ-17
<u>分子構造</u>				
<ブロック (A) >				
1,2-結合含量 (%)	12	13	4	13
<ブロック (B) >				
共役ジエン種類	BD *1	BD	BD	IP *3
他モノマー種類	-	-	ST	-
共役ジエン/他のモノマー重量比	100/0	100/0	63/37	100/0
ビニル結合含量 (%)	34	37	4	50
<ブロック (C) >				
モノマー種類	-	ST *2	-	-
他モノマー種類	-	-	-	-
カップリング剤	エポキシ 化アマニ 油	-	-	メチルジ クロロシ ラン
ブロック比率 (A:B:C)	95:5:0	2:3:95	35:65:0	30:70:0
分子量 (×10 ⁴)	20.2	14.8	10.5	10.3
水添率 (%)	97	98	98	97

【0046】

*1) BD: 1, 3-ブタジエン

*2) ST: スチレン

*3) IP: イソブレン

【0047】

50 【表5】

	イ-18	イ-19
<u>分子構造</u>		
<ブロック (A) >		
1,2-結合含量 (%)	13	12
<ブロック (B) >		
共役ジエン種類	BD *1	BD
他モノマー種類	ST *2	ST
共役ジエン/他のモノマー重量比	85/15	85/15
ビニル結合含量 (%)	36	82
<ブロック (C) >		
モノマー種類	ST	ST
他モノマー種類	-	-
カップリング剤	-	-
ブロック比率 (A:B:C)	16:70:14	18:70:12
分子量 (×10 ⁴)	13.8	13.6
水添率 (%)	97	97

**1) BD: 1, 3-ブタジエン

*2) ST: スチレン

【0049】

【表6】

10

20

【0048】

*

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
<u>配合処方</u>						
(イ) 成分・種部	イ-3	イ-4	イ-5	イ-17	イ-1	イ-2
	10	10	10	10	10	10
(ロ) 成分・種部	ロ-2	ロ-2	ロ-2	ロ-3	ロ-1	ロ-1
	90	90	90	90	90	90
<u>物性</u>						
形状保持性	4	4	5	4	3	3
柔軟性	4	5	4	4	4	5
力学的性質	5	4	4	4	4	5
HMA性	4	4	4	4	3	3
液体保持性	3	5	3	3	3	5

【0050】

【表7】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
<u>配合処方</u>						
(イ) 成分・種部	イ-6 10	イ-7 10	イ-8 10	イ-9 10	イ-18 10	イ-19 10
(ロ) 成分・種部	ロ-3 90	ロ-3 90	ロ-4 90	ロ-5 90	ロ-3 90	ロ-3 90
<u>物性</u>						
形状保持性	4	4	4	4	4	4
柔軟性	3	4	3	4	3	3
力学的性質	5	4	5	4	5	5
HMA性	5	5	5	5	5	5
液体保持性	3	5	5	5	5	5

【0051】

【表9】

【表8】

20

	実施例		
	13	14	15
<u>配合処方</u>			
(イ) 成分・種部	イ-13 10	イ-14 10	イ-15 10
(ロ) 成分・種部	ロ-2 90	ロ-2 90	ロ-2 90
<u>物性</u>			
形状保持性	2	3	2
柔軟性	2	2	2
力学的性質	2	3	2
HMA性	3	3	2
液体保持性	3	3	3

30

【0052】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
配合処方						
(イ) 成分・種部	-	イ-2	イ-3	イ-10	イ-11	イ-12
	-	100	70	10	10	10
(ロ) 成分・種部	ロ-1	-	ロ-2	ロ-1	ロ-1	ロ-1
	100	-	30	90	90	90
物性						
形状保持性	測定	3	3	1	1	3
柔軟性	測定	1	1	3	1	1
力学的性質	不能	1	1	1	3	3
HMA性	不能	3	3	3	2	1
液体保持性		-	5	3	3	3

【0053】

【表10】

	比較例		
	7	8	9
配合処方			
(イ) 成分・種部	イ-16	イ-20	イ-21
	10	10	10
(ロ) 成分・種部	ロ-3	ロ-3	ロ-3
	90	90	90
物性			
形状保持性	2	1	1
柔軟性	1	2	2
力学的性質	3	3	3
HMA性	1	1	1
液体保持性	3	3	3

【0054】

【発明の効果】本発明の軟質組成物は、優れた柔軟性、低分子保持性、ホットメルト粘・接着性、力学物性、付形性、加工性、低温特性、ホットスタンプ性、ゴム弾性、ゴムの感触、可撓性などを生かして、種々の用途に利用することができる。本発明の組成物は、極めて低硬度のゴム材料として、OA機器用などの低硬度ゴムロール用ゴム、免震ゴムなどとして使用することができる。

【0055】また、防振・制振・緩衝材として、シール材、バックング、ガスケット、グロメットなどの固定部

材、マウント、ホルダー、インシュレーターなどの支持

20 部材、ストッパー、クッション、バンパーなどの緩衝部材、制振鋼板用材料などの形で、クーラー、洗濯機、冷蔵庫、扇風機、掃除機、ドライヤー、プリンター、マッサージ機、バスタブ、送風機などの振動・音を発生する装置または家電製品や、グラブ、ミット、ゴルフクラブ、テニスラケットなどのグリップなどのスポーツ用品、靴中底用、各種玩具、各種スピーカー、CDプレーヤーなどのオーディオ機器、電子・電気機器、あるいは医療用ベッド、理容用・美容用ベッドなどのベッドや、椅子、車両用や航空機の座席用材料、自動車内装材、自

30 転車、三輪車、オートバイ、自動車、遊園地の乗り物などのハンドルやグリップ、切削機、チェーンソーなどの機械のグリップ、肘当て、膝当て、手袋、ヘルメットなどの身体と接触する部分、OA機器の人体接触部材、義足や義手の人体への接続用緩衝材として使用することができる。

【0056】また、低分子材料の徐放性を利用して、芳香剤、医療用剤、機能材などの各種徐放性材料、化粧用パフ、蓄熱・保冷材、印字部材、薬用被服材、クリーナーおよびコーターなどとして使用することができる。そのほか、低周波治療用電極材などの医療機器、生体模擬材、電解質液膜、液晶膜、塗料膜などの機能材料や各種舗装材、表面転写用材料としても使用できる。さらに、マットなどの各種文具製品、土木建築用材料、食品関係材料、事務機器部品などの種々の用途に使用することができる。また、ホットメルト粘・接着剤として、金属、プラスチック、木材などの種々の被着体の熱接着に利用できる。

40